

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-299075

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 83/06	L R R	8319-4 J		
A 6 1 K 7/04		9051-4 C		
C 0 9 D 151/06	P G X	7308-4 J		
183/06	P M S	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-25115

(22)出願日 平成6年(1994)2月23日

(31)優先権主張番号 0 2 6 7 0 6

(32)優先日 1993年3月5日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590001418

ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORATION

アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
(番地なし)

(72)発明者 ミラン フランツ ソジェカ

アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, スウェード ロード 4701

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 爪用ラッカー被膜形成性樹脂

(57)【要約】

【目的】 本発明は、被膜形成性樹脂、可塑剤及び溶剤を含む爪用ラッカーに関する。

【構成】 被膜形成性樹脂は、(i)主鎖がアクリル酸エステル単位及びメタクリル酸エステル単位を有するグラフト共重合体であって、主鎖にペンダント トリアルコキシシリル基及びペンダント エチレングリコールジメタクリレート基がグラフトしたグラフト共重合体、そして(ii)RSiO_{3/2}単位及び≡SiOH単位(ここでRはアルキル基又はアリール基である)を含むシルセスキオキサン樹脂、のブレンドである。他の態様は、ブレンドではなく、ペンダント トリアルコキシシリル基に加えてペンダント塩化ビニルベンジル基を含むグラフト共重合体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 主鎖がアクリル酸エステル単位及びメタクリル酸エステル単位を有するグラフト共重合体であって、主鎖にペンダント トリアルコキシシリル基及びペンダント エチレングリコールジメタクリレート基がグラフトして有し、トリアルコキシシリル基はアクリル酸エステル単位にのみグラフトしそしてエチレングリコールジメタクリレート基は残った未置換のアクリル酸エステル単位にグラフトし、並びに (ii) $RSiO_{3/2}$ 単位及び $\equiv SiOH$ 単位 (ここでRはアルキル基又はアリール基である) を含むシルセスキオキサン樹脂、のブレンドを含む組成物。

【請求項2】 アクリル酸エステル単位は式 $CH_2=C(HCOOR)$ (ここでRは1から16個の炭素原子を有するアルキル基である) を有する先駆物質から形成され、及びメタクリル酸エステル単位は式 $CH_2=C(CH_3)COOR'$ (ここでR'は1から14個の炭素原子を有するアルキル基である) を有する先駆物質から形成された請求項1記載の組成物。

【請求項3】 アクリル酸エステル単位はブチルアクリレート及びメタクリル酸エステル単位はメチルメクリレートである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 トリアルコキシシリル成分は主鎖共重合体をアクリレート又はメタクリレート官能シラン単量体と遊離基開始剤の存在下反応させることによって形成される請求項1記載の組成物。

【請求項5】 シラン単量体は3-メタクリルオキシプロピルトリス (メトキシエトキシ) シランである請求項4記載の組成物。

【請求項6】 エチレングリコールメタクリレート成分は主鎖共重合体をエチレングリコール官能ジメタクリレート単量体と遊離基開始剤の存在下反応させることによって形成される請求項1記載の組成物。

【請求項7】 10から50重量%のグラフト共重合体を含むエステル溶剤溶液の形態で10から50重量部のグラフト共重合体、及び10から50重量%のシルセスキオキサン樹脂を含む50から90重量部のエステル溶剤溶液を混ぜ合せて得たブレンドである請求項1記載の組成物。

【請求項8】 溶媒はメチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート及びメチルグリコールアセテートから成る群から選ばれたエステルである請求項7記載の組成物。

【請求項9】 被膜形成性樹脂が (1) 主鎖がアクリル酸エステル単位及びメタクリル酸エステル単位を有するグラフト共重合体であって、主鎖にペンダント トリアルコキシシリル基及びペンダント エチレングリコールジメタクリレート基がグラフトして有し、トリアルコキシシリル基はアクリル酸エステル単位にのみグラフトしそしてエチレングリコールジメタクリレート基は残った

未置換のアクリル酸エステル単位にグラフトし、並びに (ii) $RSiO_{3/2}$ 単位及び $\equiv SiOH$ 単位 (ここでRはアルキル基又はアリール基である) を含むシルセスキオキサン樹脂、のブレンドであることを特徴とするフィルム形成性樹脂、可塑剤、及び溶剤を含む爪用ラッカー。

【請求項10】 更に顔料を含む請求項9記載のラッカー。

【請求項11】 主鎖がアクリル酸エステル単位およびメタクリル酸エステル単位を有するグラフト共重合体であって、主鎖にペンダント トリアルコキシシリル基及びペンダント塩化ビニルベンジル基がグラフトして有し、トリアルコキシシリル基はアクリル酸エステル単位にのみグラフトしそして塩化ビニルベンジル基は残った未置換のアクリル酸エステル単位にグラフトしているグラフト共重合体を含む組成物。

【請求項12】 被膜形成性樹脂が、主鎖がアクリル酸エステル単位及びメタクリル酸エステル単位を有するグラフト共重合体であって、主鎖にペンダントトリアルコキシシリル基及びペンダント塩化ビニルベンジル基がグラフトして有し、トリアルコキシシリル基はアクリル酸エステル単位にのみグラフトしそして塩化ビニルベンジル基は残った未置換のアクリル酸エステル単位にグラフトしているグラフト共重合体であることを特徴とする、被膜形成性樹脂、可塑剤及び溶剤を含む爪用ラッカー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ニトロセルローズに代えてグラフトした重合体被膜形成性樹脂を使用する爪用ラッカー及び爪エナメル調合物における主要な被膜形成性樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 爪用ラッカー及びエナメルは、代表的には主要な被膜形成剤、第2被膜形成剤、可塑剤、溶剤、着色剤及び充填剤である種々の成分を含んでいる。過去において、爪を磨く主要な被膜形成剤の大部分はニトロセルローズであったが、しかしこれは爆発性であるという不利な問題がある。また、時間の経過と共に変色し、美的な面からも好ましくなく、更に粘度が急激に変化することもあって使用をむづかしくしている。従って、爪用のラッカーには、主被膜形成性剤の改善が必要であった。

【0003】 -AAABBB-及び-ABABAB-の如き線状配列を有する共重合体とは異なって、グラフト共重合体は、異なった原子成分の側鎖が、主鎖の様々な点に結合した主鎖によって特徴付けられる重合体である。例えば、グラフト共重合体は、

【化1】



【0004】グラフト共重合体を含んだ爪用ラッカーは、新規ではない。例えば、米国特許5,153,268には、被膜形成性樹脂として、アクリル酸エステル単量体単位及びメタクリル酸エステル単量体単位の主鎖を有するグラフト共重合体を含む爪用ラッカー配合物が開示されている。主鎖にグラフトされたものは、カルボキシル基の側鎖単位とトリアルコキシシリル基の側鎖単位である。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、カルボキシ基の代りにエチレングリコールジメタクリレート側鎖単位が主鎖にグラフトされ、そして得られたグラフト共重合体は、シルセスキオキサン樹脂とコールドブレンドされる。ブレンドされた物質は、爪用ラッカーにおける被膜形成性樹脂として有用である。このものは、小さくかけることが殆んどなく、耐磨耗性であって、硬くそして光沢を有する。このグラフト共重合体は、爪用ラッカーに対し良好な接着性を与え、そしてシルセスキオキサン樹脂は良好な硬さを与える。

10



30

40

50



【課題を解決するための手段】本発明は、アクリル酸エステル単量体単位及びメタクリル酸エステル単量体単位の主鎖を有するグラフト共重合体を提供する。主鎖は、これにグラフトしたエチレングリコールジメタクリレート基の側鎖単位及びトリアルコキシシリル基の側鎖単位を有する。次いで、共重合体はシルセスキオキサン樹脂とコールドブレンドされる。

【0009】新規な被膜形成性樹脂そしてブレンドを含んだ爪用被膜組成物は、マニキュア市場において高く評価され、また求められていた耐摩耗性に優れていることが新たに見出された。他の態様としては、塩化ビニルベンジル基が主鎖にグラフトされている。

【化2】

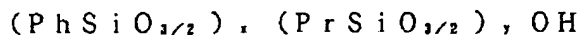
【0013】エチレングリコールジメタクリレートグラフトは、主鎖共重合体をエチレングリコールジメタクリレートと遊離基開始剤の存在下反応して形成される。トリアルコキシシリルグラフトは、主鎖共重合体をアクリレート又はメタクリレート官能シラン単量体と遊離基開始剤の存在下反応して形成される。グラフトは、共重合体をエチレングリコールジメタクリレート及びシラン単量体を遊離基開始剤の存在下反応して形成される。シラン単量体は、好ましくは3-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランであるが、メタクリロキシプロベ

ニトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン及び3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシランもまた使用することができる。

【0014】主鎖共重合体の最も好ましい単量体は、アクリル酸ブチル及びメタクリル酸メチルであるが、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの他の組合は、アクリル酸エステルとしてアクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル及びヘキサデシル 10 エステルであり、メタクリル酸エステルとしてメタクリル酸のエチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第2ブチル、第3ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、n-デシル及びテトラデシル エステルである。

【0015】本発明の特に顕著な利点は、100万部について残存単量体約10部以下を含む物質が得られることである。従って、単量体は重合体にグラフトしているために、実際には残存単量体の存在しない生成物が得られる。

【0016】本発明の改善された被膜形成性爪用ラッカー樹脂は、有機アクリレート単量体、有機メタクリレート単量体、遊離基開始剤及び酢酸エチルの如き溶剤のエステルを共に混合して製造される。この溶液は50から100℃において6から12時間、1時間に100から10,000回転の速度で攪拌して完了される。トリアルコキシシリルアクリレート単量体及び遊離基開始剤は、室温において溶液に加えられる。アクリレート/メタクリレート共重合体に対するトリアルコキシシリルアクリレート単量体の濃度は、0.1から10.0%、好*30



を有し、ここでPhはフェニル、Prはプロピルそしてx:yの比は7:3である。この代表的なシルセスキオ※



を有する物質であって、ここでPhはフェニル、Meはメチル、そしてa:b:c:dの整数の割合は10:5:40:45である。

【0021】使用することのできる好ましい遊離基開始剤は、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、ジアルキルペルオキシド及びペルオキシジカルボネートの 40 如き有機過氧化物、並びにアゾ化合物が含まれる。これらの開始剤は公知であって、この種の代表的な開始剤化合物は、ジベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオクトエート、ジクミルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカルボネート及び2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)が含まれる。

【0022】本発明の他の態様として、エチレングリコールジメタクリレートの代りに、グラフトの単量体として塩化ビニルベンジルを使用する点を除いて、同じようにして行われる。更に、グラフト単位の塩化ビニルベン 50

*ましくは1から3%である。

【0017】次いで、このものを室温でエチレングリコールジメタクリレート単量体と遊離基開始剤との溶液に加えた。アクリレート/メタクリレート共重合体に対するエチレングリコールジメタクリレート単量体の濃度は、0.1から10.0%、好ましくは0.5から1.5%である。10から50重量%、好ましくは約30重量%のグラフト共重合体を含む溶液の形態での最終生成物は、溶液を50から100℃の温度において3から6時間加熱することによって得られる。

【0018】このグラフト共重合体溶液は、酢酸エチルの如きエステルの溶剤を用いたシルセスキオキサン樹脂を含む溶液と共にコールドブレンドした。溶液中のシルセスキオキサン樹脂の濃度は、10から50%であるが、しかし好ましくは約30%である。グラフト共重合体及びシルセスキオキサン樹脂の溶液は、10から50重量部のグラフト共重合体溶液及び50から90重量部のシルセスキオキサン樹脂溶液の割合でブレンドされる。

20 【0019】本発明において使用されるシリコン樹脂は、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位及び $\equiv\text{SiOH}$ 単位を含むシルセスキオキサンであって、ここでRはメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル又はベンジルの如きアルキル基又はアリール基である。このような樹脂及びこれらの製造方法は公知であり、そして米国特許3,264,260及び5,075,103に記載されている。

【0020】代表的なシリコン樹脂で、特に好ましいシルセスキオキサン樹脂は、

【化3】

※キサン樹脂は式

【化4】

ジルを含むグラフト共重合体は、シルセスキオキサン樹脂とブレンドを行わなくして使用される。

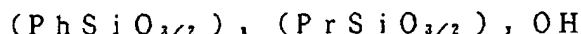
【0023】

【実施例】次の実施例は、本発明を更に説明するために示すものである。

40 例1

700gのエチルアセテート溶剤及び3gのt-ブチルペルオクトエート遊離基開始剤を含む三口反応フラスコに、204.63gのブチルアクリレート及び81.18gのメチルメタクリレートを加えて溶解した。この溶液に15分間アルゴンを用いてバージした。攪拌及びアルゴンを通してながら、この系を60℃に1時間加熱し、次いで80℃において10時間加熱した。室温に冷却した後、4.86gのエチレングリコールジメタクリレート及び3gのt-ブチルペルオクトエート開始剤を加えた。この系を15分間アルゴンでバージし、アルゴンで 50

覆った後、80℃で5時間重合を行った。次に、フラスコを室温に冷却した。この溶液に、9.33gの3-メタクリルオキシプロピルトリス（メトキシエトキシ）シラン及び3gのt-ブチルペルオクトエート開始剤を加えた。アルゴンで15分間バージした後、アルゴンで覆いながらフラスコ内のグラフト共重合体溶液を5時間80℃に加熱した。フラスコを室温に冷却し、そして4*

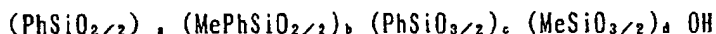


（ここでPhはフェニル、Prはプロピルそしてx:yの割合は7:3である）を有する物質である。このブレンドを、有機被膜の硬度を測定するために使用される標準工業用の“Sward Rocker Hardness Test”に従って、ガラスの上でテストを行った。Rocker装置は、基本的には2枚の平らな10.2cm（4インチ）のクロム鍍金した青銅リングを、2.5cm（1インチ）の間隔で離したものである。サンプルを置く特定面上の振動振幅は、Rockerの下半部の2個のチューブスタイルの高さ（level）によって表示される。テストでは、スイングを数え、そしてそれを2倍してRocker値とする。

【0025】ガラス上のブレンドのSward Rocker Hardness値は、2時間後で8、そして24時間後11であった。このことは、標準的なニトロセルローズベースのマニキュアのRocker値は、2時間後で3-7そして24時間後で5-12であるので、明らかに優れていることがわかる。

【0026】例3

例2のブレンドについて、American Society for Testing and Materials、の標準工業用“Cross-Cut Tape”



（ここでPhはフェニル、Meはメチルそしてa:b:c:dの整数の割合は10:5:40:45である）を有する物質である。ガラスの上の硬度の値は2時間後16、そして24時間後34であった。ガラスの上の接着強さは24時間後5であった。

【0030】次の例は、本発明の他の態様を詳細に説明するために示すものである。

例7

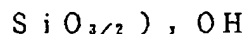
700gのエチルアセテート溶剤及び6gのt-ブチルペルオクトエート遊離基開始剤を含む三口反応フラスコに、126.69gのメチルメタクリレート及び66.183gのブチルアクリレートを加えて溶解した。この溶液に15分間アルゴンを用いてバージした。攪拌及びアルゴンを通して、この系を60℃に1時間加熱し、次いで80℃において10時間加熱した。室温に冷却した後、9.825gの3-メタクリルオキシプロピルトリス（メトキシエトキシ）シランエチレングリコールジメタクリレート及び3gのt-ブチルペルオクトエ

*00gのグラフト共重合体を得られた。

【0024】例2

例1で得られた400gのグラフト共重合体を、エチルアセテート中600gの30%溶液のシルセスキオキサン樹脂と共に、コールドブレンドを行った。シルセスキオキサン樹脂は、式

【化5】



10* Test”、Test Method ASTM D 3359-78の方法に従って、ガラスの上で接着テストを行った。このテストでは、サブストレート上の被膜を十字カットし、カット部分に感圧粘着テープを貼り、そして取り除いて、5の値を最大として0から5までのスケールで接着を定量的に評価する。例2のブレンドのガラスの上の接着は24時間後5であって、ニトロセルローズベースのマニキュアの接着強さに匹敵する。

【0027】例4

20 遊離基開始剤としてジベンゾイルペルオキシドを使用した点を除いて、例1-3を繰返した。前の例と同様に、同じ硬度及び接着強さのものが得られた。

【0028】例5

溶剤としてブチルアセテートを使用した点を除いて、例1-3を繰返した。得られたものの硬度及び接着強さは前の例で得られた値に匹敵する。

【0029】例6

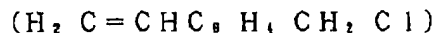
例1において得られた100gのグラフト共重合体を、エチルアセテート中900gの30%シルセスキオキサン樹脂溶液と共にコールドブレンドした点を除いて、例1-3を繰返した。シルセスキオキサン樹脂は、式

【化6】



ート開始剤を加えた。この系を15分間アルゴンでバージし、アルゴンで覆った後、80℃で5時間重合を行った。フラスコを室温に冷却した。この溶液に、97.3gの式

【化7】



40 を有する塩化ビニルベンジル及び3gのt-ブチルペルオクトエート開始剤を加えた。アルゴンで15分間バージした後、アルゴンで覆いながらフラスコ内のグラフト共重合体溶液を5時間80℃に加熱した。エチルアセテートをストリップし、そして新たなエチルアセテートをフラスコに加えた。このフラスコを室温に冷却した。

【0031】例8

50 例7において得られたグラフト共重合体について、例2において説明した方法に従って“Sward Rocker Hardness Test”により、ガラスの上で硬度のテストを行った。このグラフト共重合体のSward Rocker Hardness値は、2時

間後8そして24時間後17であった。

【0032】例9

例7のグラフト共重合体について、上の例2で詳細に説明した“Cross-Cut Tape Test”の方法に従いガラスの上で接着のテストを行った。このグラフト共重合体のガラスの上での接着強さは、24時間後5であってこれは10.0%接着に相当する。比較のために、米国特許5,153,268グラフト共重合体について同様に接着のテストを行い、そしてその結果24時間後ガラスの上での接着は20%であって、本件のテストではその接着強さは0に相当する。0の値は、60%以下のすべてを表わすのに用いられる。

【0033】例9の結果は、本件におけるアクリル酸からの主鎖にカルボキシル単位を含むグラフト共重合体と比較して、塩化ビニルベンゾイルの単位をグラフトした主鎖を含む相応する同じグラフト共重合体はより明らかに良好であることを示している。このことは全く予想外であって、そしてグラフト単位の活性塩素の部分は爪の表面のOH基と結合を形成することによるものと想定される。それ故に、より耐久性で実質的な被膜は、この種のグラフト共重合体を用いて爪に形成することができる。また、グラフト単位の活性水素の部分は、人間の指又は足の爪に存在するアミノ酸と反応することができ、より耐久性で実質的な被膜とすることができるという事実に基づき、改善が可能である。例えば、指の爪のアミノ酸組成は、12%のシスチン、8.5%のアルギニン、0.5%のヒスチジン、2.5%のチロシン、2.6%のリジン、1.1%のトリプトファンで、残りはグリシン、アラニン、ロイシン及びバリンの如きアルキル鎖を含むアミノ酸である。

【0034】本発明におけるマニキュアは、主要な被膜形成性樹脂として上に述べたグラフト共重合体及びプレンドを含めて調合することができる。主要な被膜形成性

樹脂に加えて、マニキュアは可塑剤、溶剤及び着色剤を要する。

【0035】被膜の柔軟性及び伸びを調整するのが可塑剤の機能である。可塑剤は好ましくは非揮発性、無色、無臭そして無味である。使用することのできる好適な可塑剤の例は、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジブチルグリコレート、ジオクチルフタレート、樟脳、ヒマシ油、ベンジルベンゾエート、トリブチルホスフェート、ブチルアセタールリセノレート、グリセリルアセタールリセノレート、ブチルステアレート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、トリブチルアセチルシトレート、ジブチルタータレート、ジメトキシエチルホスフェート及びジアミルフタレートである。

【0036】使用することのできる溶剤及び希釈剤は、アセトン、エチルアセテート、ブチルアセテート、メチルグリコールアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアセテート、トルエン及びキシレンである。

【0037】着色剤としては、Cosmetics, Toiletries and Fragrance Associationが定めたD及びCの赤色5-7, 10-13及び34号、並びにD及びCの黄色5及び6号の如き有機顔料が使用することができる。また、黄色及び赤色酸化鉄、褐色酸化鉄、青色鉄、黒色鉄、カーボンブラック、精製二酸化チタン並びにビスマスオキシ塩化物の如きであって、化粧品等級の無機顔料が使用できる。

【0038】本発明に従った爪用ラッカー及び爪用エナメル配合剤は、6から35重量%の主要な被膜形成性樹脂、5から8重量%の可塑剤、60から80重量%の溶剤系及び0.05から6重量%の着色剤を含む。